



ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS A PARTIR DO GÁS NATURAL (GTL)

VAGNER D. SANTOS^{1*}, JOSÉ J. MARQUES¹ e ANDRÉ L. D. RAMOS¹

¹Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE, Brasil, CEP: 49100-000, Tel (79) 2105-6556,
E-mail: vagneruau@gmail.com

Resumo: *O aumento da população influencia na demanda de energia e combustíveis, principalmente a partir do petróleo. Na extração deste, o gás natural associado ao óleo chega a ser produzido na faixa de 53 milhões de metros cúbicos por dia nos campos nacionais. Uma pequena parcela desse gás é utilizada na indústria como combustível, outra parte é queimada em flares e lançado na atmosfera. A síntese de Fischer-Tropsch é uma alternativa para o aproveitamento do gás natural queimado, gerando produtos de valor agregado como gasolina, diesel, nafta e querosene. A modelagem termodinâmica da reação de FT está sendo desenvolvida no microcomputador usando o software MatLab para estudar o comportamento da conversão da reação em função das condições operacionais, usando equações de estado de Peng-Robson, equilíbrio químico, método UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) e UNIFAC (Functional-group activity). É esperado que o modelo termodinâmico desenvolvido apresente resultados precisos e confiáveis para a conversão de equilíbrio, em consonância com os dados experimentais.*

Palavras-chave: *Fischer-Tropsch; Modelagem e Simulação; Equilíbrio Químico.*

1. Introdução

A população mundial está crescendo cada vez mais, implicando no aumento da demanda de energia e combustíveis, principalmente a partir do petróleo. Segundo especialistas, a produção global de petróleo deve atingir seu pico entre os anos 2020-2030, dentro desse prazo metade das reservas recuperáveis de petróleo terá sido processada (MAGGIO & CACCIOLA, 2009).

A empresa petrolífera brasileira PETROBRAS, somente no mês de março de 2011, teve uma produção média de petróleo e gás natural no Brasil e exterior de 2.613.944 barris de óleo equivalente por dia (boed). No Brasil a produção média de petróleo e gás natural foi de 2.376.186 (boed). No mesmo mês, foram produzidos 53 milhões 467 mil metros cúbicos de gás natural por dia nos campos nacionais (PETROBRAS, 2011). Parte do gás natural produzido associado ao petróleo é queimado em *flares* e lançado para atmosfera, prática que



agride o meio ambiente devido à emissão de diversos poluentes. Somente uma pequena parcela do gás é utilizada na indústria química.

O gás de síntese (*syngas*), mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, é um intermediário-chave na indústria química, podendo ser usado em diversas sínteses de produtos químicos e combustíveis. O mesmo pode ser produzido a partir de qualquer fonte de carbono, podendo ser gás natural, óleos pesados, carvão ou biomassa.

Existem três tecnologias principais usadas para a geração do *syngas*: reforma com vapor, reforma com O_2 e reforma autotérmica, conforme descrito a seguir:

Reforma com vapor:



Reforma com O_2 :



Reforma autotérmica:



O *syngas* atualmente é utilizado como matéria-prima para produção de combustíveis líquidos através do método tradicional usado para converter o gás natural em combustíveis líquidos, chamada tecnologia GTL (*gas-to-liquid*), tendo como interesse principal a síntese de Fischer-Tropsch (FT), como mostra a reação (4). A aplicação da tecnologia GTL está baseada na síntese de Fischer-Tropsch. O gás de síntese deve ter composição específica, com razão H_2/CO próxima a dois.



A tecnologia GTL é considerada limpa, uma vez que produz combustíveis com teor de enxofre muito pequeno, inferior a 15 ppm (SHEN, 2002). Ela está sendo testada no Brasil para que se possa aproveitar o gás natural oriundo da produção do petróleo.

A tecnologia de milicanais é composta por diversos tubos com diâmetro pequenos (abaixo de 1 mm) (ARZAMENDI, 2010; WOO, 2010). Esses proporcionam uma maior dissipação do calor da reação, melhorando assim o desempenho da mesma resultando em uma maior conversão dos reagentes, principalmente para reações extremamente exotérmicas. É uma tecnologia nova, cujo domínio pertence a apenas três empresas: as inglesas CompactGTL (CompactGTL, 2010) e Heatric (CompactGTL, 2010) e a americana Velocys (PUA, 2003; BROPHY, 2004.). Dessas, apenas a CompactGTL tem foco na produção de gasolina, diesel e graxas, enquanto as outras visam a produção de metanol.



Na formação de hidrocarbonetos, como mostra a reação (4), o tamanho da cadeia depende das condições operacionais como temperatura, catalisador e razão molar de H_2/CO na alimentação.

Processos operando com baixas temperaturas (200 a 250°C), utilizando catalisador à base de cobalto, favorecem a formação de hidrocarbonetos de peso molecular maior, como é o caso de graxas e parafinas. As altas temperaturas (300 a 350°C), com catalisador à base de ferro, favorecem a formação de hidrocarbonetos de peso molecular menor como a gasolina sintética, álcoois e querosene (STEYNBERG, 2004).

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é estudar as condições termodinâmicas do processo GTL, assim como a influência das variáveis do processo, tais como vazão de alimentação, relação molar H_2/CO que constitui o gás de síntese e temperatura de operação na conversão de equilíbrio. O conhecimento desses parâmetros e a termodinâmica do processo ajudarão a desenvolver novos processos para a produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural, assim como no projeto de novos equipamentos compactos usados no processamento de gás para que possam ser instalados em locais com espaços reduzidos, como são os casos das plataformas.

2. Metodologia

O estudo desenvolvido é de caráter teórico baseado no equilíbrio termodinâmico nas fases líquido-vapor (ELV). As fases são compostas de monóxido de carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos e água. As simulações são feitas levando em consideração os efeitos da não idealidade da fase líquida e vapor.

2.1. Modelo físico

O sistema estudado é um microrreator de milicanais, formado por centenas de tubos com diâmetros de aproximadamente 1mm, por onde passam os gases que reagem. Neste processo ocorre o equilíbrio de duas fases, líquido e vapor, formadas pelo hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (C_5^+) e água (H_2O), como mostra a Tabela 1. As frações molares nas fases vapor e líquida são determinadas usando os modelos termodinâmicos de contribuição de grupo UNIQUAC e UNIFAC.



Tabela 1- Componentes do sistema modelado.

Componentes	Formula
Monóxido de carbono	CO
Hidrogênio	H ₂
Água	H ₂ O
Hidrocarbonetos	C _n H _{2n+2}

2.2. Modelagem Termodinâmica

O modelo físico é um microrreator tubular para a reação de F-T. Para modelar a reação foi feita a consideração de que os componentes que participam da reação estão na fase gasosa. Desta forma pode-se considerar que a fugacidade na fase vapor é igual à fugacidade na fase líquida (SMITH, 2007).

A determinação da conversão de reação de Fischer-Tropsch é realizada usando a relação de equilíbrio da reação, conforme a equação (5).

$$\prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f^0} \right)^{v_i} = K \quad (5)$$

A constante de equilíbrio da reação é calculada usando a equação (6), sendo que o termo do lado esquerdo da equação (6) foi estimado usando a equação (7). A energia livre de Gibbs para o monóxido de carbono, hidrogênio e água foram obtidos do SMITH *et al.* (2007).

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln(K) \quad (6)$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (7)$$

Para estimar as propriedades críticas dos hidrocarbonetos utilizou-se o método de contribuição de grupos de Joback. Os parâmetros usados para estimar as propriedades do hidrocarboneto como a energia livre de Gibbs e entalpia padrão são mostrados na tabela 2 e na tabela 3.

Tabela 2 - Determinação da constante da reação pelo método de contribuição de grupo.

	H _i (kJ/mol)	G _i (kJ/mol)	a _i (j/mol.K)	b _i (j/mol.K)	c _i (j/mol.K)	d _i (j/mol.K)
-CH ₃	-76,45	-43,96	19,5	-0,00808	0,000153	-9. 10 ⁻⁸
-CH ₂ -	-20,64	8,42	-0,0909	0,095	-5,5.10 ⁻⁵	1,19. 10 ⁻⁸

Fonte: Tester, 1997



Tabela 3 – Contribuição de Grupo de Joback para as constantes Críticas e Ponto de Bolha.

	T _c	P _c	V	T _b
-CH ₃	0,0141	-0,0012	65	23,58
-CH ₂ -	0,0189	0,0000	56	22,88

Fonte: Tester, 1997

O fator acêntrico, temperatura crítica, pressão crítica, entalpia padrão e energia de Gibbs padrão são estimadas usando os dados da Tabela 2 e Tabela 3 e as equações de 8 a 13.

$$T_c = \frac{T_b}{\left[0,584 + 0,965 \sum_j v_j \Delta T_c - (\sum_j v_j \Delta T_c)^2\right]} \quad (8)$$

$$P_c = \frac{1}{\left[0,113 + 0,0032 n_a - \sum_j v_j \Delta P_c\right]^2} \quad (9)$$

$$T_b = 198 + \sum_j v_j \Delta T_{b,j} \quad (10)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\left(\frac{T_b/T_c}{(1 - T_b/T_c)} \right) \log_{10} \left(\frac{P_c}{1,013} \right) \right] - 1 \quad (11)$$

$$\Delta H_f^\circ(298 \text{ K}) = 68,29 + \sum_j v_j^{(i)} \Delta H_j \quad (12)$$

$$\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = 53,88 + \sum_j v_j^{(j)} \Delta G_j \quad (13)$$

O método de Joback fornece erro nos resultados com uma média de 12,9 K para o ponto de bolha (TESTER, 1997).

A fugacidade da fase vapor no sistema é expressa pela equação (14):

$$f_i^v = y_i \cdot \varphi_i \cdot P \quad (14)$$

Onde y_i é a composição do componente “i” na fase vapor, φ_i é o coeficiente de fugacidade do componente “i” na fase vapor e P, a pressão no sistema.

A fugacidade na fase líquida é expressa pela equação (15):

$$f_i^l = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (15)$$

Onde x_i é a composição do componente “i” na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade do componente “i” e f_i^0 é a fugacidade do componente “i” na condição padrão (PRAUSNITZ, 1999).

A modelagem da fugacidade da fase líquida f_i^l para os gases CO e H₂ será feita usando a equação (16) considerando diluição infinita (Marano, 1997).



$$f_i^l = \gamma_i^\infty \cdot P_{i,sat} \cdot x_i \cdot \exp \left[\frac{V_{i,l}(P - P_{i,sat})}{RT} \right] \quad (16)$$

Onde γ_i^∞ é o coeficiente de atividade nas condições de diluição infinita, P é a pressão, x_i é a composição do componente “i” na fase líquida, $V_{i,l}$ o volume molar do componente “i” puro, R é a constantes dos gases, T é a temperatura e $P_{i,sat}$ é a pressão de vapor do componente “i” puro.

A fase gasosa do sistema foi modelada considerando o efeito da não-idealidade dos gases, introduzindo o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) para a correção do efeito não-ideal do sistema.

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade é usada a equação (17).

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (17)$$

Para determinar o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) na equação (17) usou-se a equação de estado de Peng-Robinson (1976) como mostra a equação (18). Foi escolhida a equação de Peng-Robinson porque ela oferece resultados com boa exatidão no cálculo da pressão de vapor para hidrocarbonetos pesados (JAUBERT, 2010).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a \cdot \alpha(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (18)$$

Onde P é pressão (bar), T temperatura (K), v é o volume molar (cm^3/mol) e R a constante dos gases ideais que equivale a $83.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Os parâmetros da equação de Peng-Robson são determinados pelas as propriedades críticas de cada componente, onde P_c é pressão crítica e T_c temperatura crítica.

$$a = 0,45724 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \quad (19)$$

$$b = 0,0778 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (20)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (21)$$

O parâmetro “m” da equação (21) é determinado em função do fator acêntrico (ω_i) do componente.

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (22)$$

Para sistema de mistura, os parâmetros “a” e “b” da equação (18) são modificados usando regra de misturas de Van der Waals, gerando novos parâmetros para mistura, a_{mix} e b_{mix} .



$$b_{mix} = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (23)$$

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} (1 - k_{ij}) \quad (24)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (25)$$

Para a modelagem, o termo da k_{ij} da equação (24) é considerado zero, isso porque os valores encontrados (JAUBERT, 2010; KATO, 1981.) se aproximam de zero sem comprometer os resultados.

O volume molar na equação (17) é calculado usando a equação (26) de van der Waals, a qual é representada na forma de polinômio.

$$P\bar{v} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \dots + \text{termos } P^2, P^3, \dots \quad (26)$$

Para o sistema em estudo de multicomponentes, o volume molar parcial de cada componente é expresso pela relação (27).

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_2} \quad (27)$$

Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), truncando a equação (26) no segundo termo e expressando o volume como:

$$V = n_T v \quad (28)$$

Obtém-se uma expressão que determina o volume molar total com a quantidade de matéria total.

$$V = \frac{n_T RT}{P} + n_T b - \frac{n_T a}{RT} \quad (29)$$

Derivando a equação (29) em relação a um dos componentes “i” tem-se o volume molar parcial do componente.

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P} + \partial(n_T b) - \frac{1}{RT} \partial(n_T a) \quad (30)$$

A modelagem da fase líquida é feita usando o método UNIFAC para determinar o coeficiente de fugacidade. Esse método é baseado na hipótese de que a mistura líquida é formada pelas unidades estruturais a partir das moléculas que são formadas ao invés de uma solução das próprias moléculas (SMITH *et al.*, 2007).

O coeficiente de atividade para uma substância é representado pela equação (31), representada por duas partes: a primeira representa os efeitos combinatórios, que leva em



consideração as diferença das formas e o tamanho das moléculas, e o segundo termo representa os efeitos residuais.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (31)$$

O efeito combinatório é representado pela equação (32) e o residual pela equação (33).

$$\ln \gamma_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (32)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum \left(\theta_k \cdot \frac{\beta_{ik}}{S_k} - e_{ki} \cdot \ln \frac{\beta_{ik}}{S_k} \right) \right] \quad (33)$$

2.3. PROGRAMAÇÃO DO SISTEMA

A modelagem e simulação do sistema em estudo foram desenvolvidas no software MatLab usando microcomputador. O esquema na figura 1 mostra o processo a ser modelado.

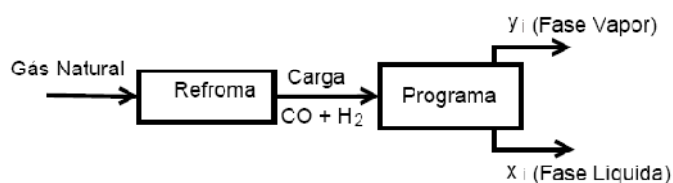


Figura 1 - Esquema da modelagem com entradas e saídas

O programa está estruturado com rotinas de decisões e funções. Existe também uma biblioteca contendo parâmetros para calcular as propriedades termodinâmicas como mostra a tabela 2 e tabela 3, usando os métodos de contribuição de grupos de Joback e o método UNIFAC.

As rotinas implementadas na programação são usadas para determinar a conversão de equilíbrio usando método iterativo. O método de iteração de Gauss-Seided é usado para resolver sistema de equações não lineares e determinar o coeficiente de atividade (γ_i).

As funções são usadas no cálculo dos coeficientes de fugacidade de cada um dos componentes da reação. O cálculo foi feito usando a integração numérica de Simpson.

O programa é de fácil manuseio, com o qual o usuário pode interagir simulando diversas situações. É possível variar as condições operacionais, como a temperatura, a pressão, a relação da carga H_2/CO e a estequiometria da reação que forma hidrocarbonetos de diversos tamanhos de cadeia (C_5^+).

3. Resultados e Discussões



A verificação da confiabilidade do modelo será feita através dos dados de equilíbrio da reação encontrados na literatura.

Dados de equilíbrio da reação de F-T em microrreatores de milicanais são pouco divulgados e difícil de ser encontrados na literatura, tornando difícil a comparação dos dados simulados com dados experimentais.

A tecnologia para reatores de leito de lama para a reação F-T é mais consolidada, apresentando diversos trabalhos publicados, podendo servir de base para comparar os dados da simulação como os dados experimentais.

3.1. Resultado desejado

É previsto que a tecnologia para microrreatores apresente maior conversão da síntese de Fischer-Tropsch e maior seletividade na faixa da gasolina e diesel (C_5 – C_{10}) do que os reatores convencionais como o reator de lama.

Experimentos realizados por WOO *et al.* (2010) usando reator de lama nas condições de trabalho, relação molar de $H_2/CO=2$ e pressão de trabalho de 2.0 MPa, teve conversão crescente com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 2.

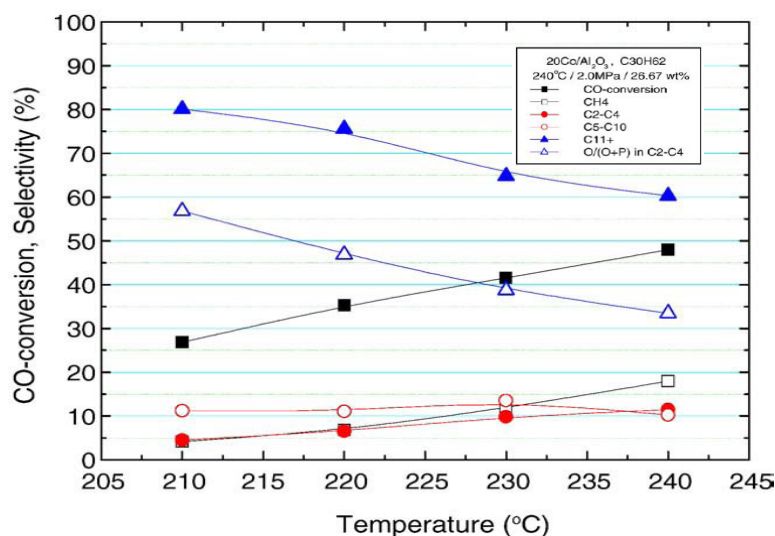


Figura 2 – Efeito da temperatura na conversão de CO e seletividade. Fonte: Woo, 2010

3.2. Resultados Parciais

O resultado parcial simulado na conversão do CO nas mesmas condições operacionais usado por WOO *et al.* (2010): 20 bar, H_2/CO igual a 2 para C_5^+ , é mostrado na Figura 3.

A Figura 4 apresenta o comportamento crescente da conversão em função da variação da temperatura, conforme o apresentado por WOO *et al.* (2010), no qual a conversão para



microrreator é maior do que nos reatores convencionais. Para temperatura de 210°C, o resultado simulado teve conversão aproximada a 73%, enquanto que para o experimental no leito de lama teve conversão de aproximadamente 30%.

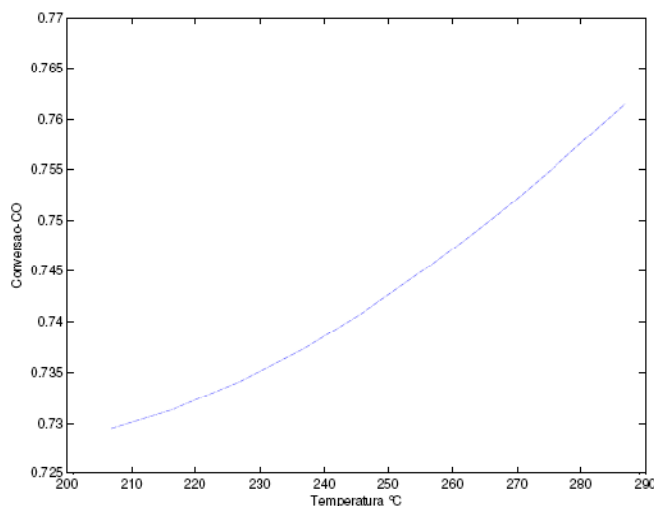


Figura 3- Resultado simulado

3.4. Resultados Esperados

Espera-se que a simulação apresente o comportamento da conversão, no qual em altas temperaturas, pressão e razão molar H₂/CO próximo de 2 favorecem uma maior seletividade na formação de hidrocarbonetos de cadeias menos como a gasolina, querosene e nafta.

3.5. Cronograma de trabalho

A Tabela 4 mostra o cronograma de trabalho, que está dividido em atividades e períodos. O período foi dividido em seis bimestres.

Tabela 4 – Cronograma de trabalho

ATIVIDADES/BIMESTRE	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
Revisão bibliográfica	X					
Modelagem		X	X			
Programação		X	X			
Preparação e apresentação de seminário de qualificação			X			
Levantamento de dados de processo		X	X			
Simulação		X	X			
Otimização das condições operacionais				X	X	
Tratamento dos dados					X	
Discussão dos resultados						X
Elaboração de trabalho para congresso, artigos científicos e da dissertação						X



4. Conclusão

É esperado que o modelo termodinâmico desenvolvido neste trabalho possa representar com precisão o comportamento da conversão do monóxido de carbono e a seletividade dos produtos formados na síntese de Fischer-Tropsch em função das condições de operação e estequiometria da reação.

O resultado parcial da simulação na Figura 4 mostrou que a conversão do CO tem comportamento semelhante ao encontrado no trabalho de WOO *et al.* (2010.). Logo, está de acordo com o esperado: a conversão em milicanais será maior do que as encontradas em reatores convencionais.

Para o comportamento da seletividade e da conversão em função da relação molar H_2/CO e pressão, ainda não há resultados parciais.

5. Referências

ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P.M.; MONTES, M.; ODRIÓZOLA, J.A.; FALABELA SOUZA-AGUIAR, E.; GANDÍA, L.M. Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal** 160, 915-922, 2010.

BROPHY, J.; *10th PIN Meeting*, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, **2004**.

COMPACTGTL. Disponível em: <http://www.compactgtl.com/petrobras.php>. Acessado em Outubro **2010**.

JAUBERT, J.; PRIVAT, R. Relationship between the binary interaction parameters (k_{ij}) of the Peng-Robinson and those of Soave-Redlich-Kwong equations of state: Application to the definition of the PR2SRK model. **Fluid Phase Equilibria** 295, 26-37, 2010.

KATO, K. Generalized Interaction Parameters for the Peng-Robinson Equation of State: Dioxide-n Paraffin binary systems. **Fluid Phase Equilibria** 7, 219-231, 1981.

MAGGIO, G.; CACCIOLA, G. *Energy Policy* 37, 4761-4770, 2009.

MARANO, J. J.; HOLDER, G. D. Characterization of Fischer-Tropsch for vapor-liquid equilibria calculations. **Fluid Phase Equilibria** 138, 1-21, 1997.

PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/nossa-producao-de-petroleo-e-gas-cresceu-2-3-em-marco/>. Acessado em Abril de 2011.



PRAUSNITZ, John. M.; LICHTENTHALER, Rüdiger. N.; AZEVEDO, Edmundo Gomes. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Prentice Hall. 3ª edição. 1999.

PUA, L. M.; RUMBOLD, S. O. **First International Conference on microchannels and minichannels**. Rochester. New York, USA, 2003.

SHEN, J.; SCHMETZ, E.; KAWALKIN, G. J.; STIEGEL, G. J.; WINSLOW, J. C.; KORNOSKY, R. M.; Venkataraman, V. K.; Chaddock, J. S.; Cicero, D. C.; Jain, S. C.; Tennant, J. B.; *Opportunities for the Early Production of Fischer-Tropsch (F-T) Fuels in the U.S: An Overview*. Resumos do DEER Workshop, San Diego, California, **2002**.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. ABBOTT, M. M.; **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC. 7ª edição. 2007.

STEYNBERG, A.; DRY, M.. **Fischer-Tropsch Technology**. Netherland, Elsevier. Editors, **2004**.

TESTER, J. W.; **Thermodynamics and Its Application**. New Jersey. Prentice Hall. 3ª edição. 1997.

VELOCYS. Disponível em: http://velocys-files.gripmanager.com/news_item/pdf/66/Velocys_Update27.pdf. Acessada em Outubro de 2010.

WOO, K.J.; KANG, S.H.; KIM, S.M.; BAE, J.W.; JUN, K.W. Performance of a Slurry bubble column reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Determination of optimum condition, **Fuel Processing Technology** 91, 434-439, 2010.